

УДК 541.64 : 539.3

М. Г. Зайцев, С. А. Стремяков

**ПРОЧНОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ
ПРИ НАГРУЖЕНИИ МИКРОФИБРИЛЛЫ
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА**

Проведено исследование на ЭВМ кинетической модели деформации и разрушения микрофибриллы ориентированного полимера, учитывающей одновременно протекающие и взаимосвязанные процессы проскальзывания и разрывов цепей. Исследована зависимость прочности от величины потенциальных барьеров разрыва и проскальзывания цепей, распределения проходных цепей по длинам, размеров кристаллитов и аморфных областей. Исследованы механизмы потери устойчивости микрофибриллы при ее нагружении.

Экспериментальные исследования структуры ориентированных полимеров под нагрузкой [1, 2] показывают, что их механические свойства, а также кинетика разрушения и деформации в значительной степени определяются строением внутрифибрillлярных аморфных областей. Для механических процессов важнейшими характеристиками аморфной области являются доля проходных цепей и их распределение по длинам $\rho(l)$. Связь плотности распределения $\rho(l)$ с прочностью полимера наблюдалась экспериментально в работах [3–6]. При трактовке экспериментальных данных в литературе рассматривали две модели. В одной модели проходные цепи принимали жестко закрепленными на границе кристаллитов [1, 3–7], в другой — допускали протягивание цепей через кристаллит [1, 2, 7]. Модель жестко закрепленных разнодличных цепей подробно анализировали в теоретических работах [8–10]. В работах [11–13] проведен теоретический анализ процесса вытягивания звеньев единичной цепи из кристаллита. Экспериментальные данные, подтверждающие факт протягивания полимерных цепей через кристаллит при приложении к образцу больших напряжений, получены в работах [14, 15]. В работе [16] предложена кинетическая модель деформации микрофибриллы ориентированного полимера, в которой взаимосвязанные и взаимовлияющие процессы проскальзывания и разрывов цепей описываются самосогласованной системой нелинейных кинетических уравнений, и разработан алгоритм ее численного анализа на ЭВМ.

Цель настоящей работы — теоретическое исследование механизмов разрушения и прочности микрофибриллы в зависимости от величины потенциальных барьеров разрыва и проскальзывания цепей и структурных характеристик микрофибриллы: размеров кристаллитов, аморфных областей, распределения проходных цепей по длинам.

Согласно модели [16], для описания кинетики деформации и разрушения микрофибриллы необходимо выделить два класса проходных цепей. Цепи класса А имеют своим продолжением в соседних прослойках длинные цепи или свободные концы. Вследствие этого их удлинение при вытягивании звеньев фактически происходит за счет резерва длины проходных цепей в соседних аморфных прослойках. При этом активационный барьер для вытягивания последующих звеньев не меняется. Цепи класса В имеют своим продолжением либо натянутые цепи, либо складки в кристаллите. Их удлинение возможно лишь за счет вытягивания звеньев из кристаллита и образования в нем стабильных дефектов типа одно-

мерных дислокаций Френкеля – Конторовой. При этом активационный барьер для вытягивания последующих звеньев будет повышаться до тех пор, пока не превысит барьер разрыва цепи. В процессе деформации микрофибриллы цепи класса А переходят в цепи класса В за счет увеличения количества натянутых проходных цепей, а цепи класса В – в цепи класса А [16] за счет разрывов натянутых цепей и образования свободных концов.

Моделирование кинетики деформации и разрушения микрофибриллы с помощью модели [16] требует задания величин активационных барьеров вытягивания звеньев и разрыва цепи. Как в работе [16], примем, что потенциальные барьеры разрыва и проскальзывания линейно зависят от деформации цепи x

$$V(x) = V_0^j(1-x/x_{\max}), \quad (1)$$

а начальные барьеры V_0^j и деформации x_{\max}^j для В-цепей растут с числом вытянутых звеньев j

$$V_0^j = c_1 V_0^{j-1}, \quad x_{\max}^j = c_2 x_{\max}^{j-1}, \quad k \geq j \geq 2 \quad (2)$$

Для качественного анализа поведения материалов с различной пластичностью рассмотрим несколько моделей, варьируя потенциальные барьеры проскальзывания цепей с учетом экспериментальных и теоретических оценок [1, 2, 11–13].

Модель 1 – модель жестко закрепленных цепей. Для нее следует положить $k=0$ (т. е. вытягивание цепи невозможно), $V_0^1=D$; $x_{\max}^1=x_r=0,2$; $D=294–336$ кДж/моль – энергия диссоциации связи С–С.

Модели 2 и 3 – модели, в которых В-цепь вытягивает k звеньев до разрыва, $V_0^k=D$; $x_{\max}^k=x_r$. Для модели 2 $V_0^1=0,4D$; $x_{\max}^1=0,05$; для модели 3 $V_0^1=0,75D$, $x_{\max}^1=0,05$. Константы с находили из условий

$$c_1 = (D/V_0^1)^{1/(k-1)}, \quad c_2 = (x_r/x_{\max}^1)^{1/(k-1)}$$

В работе [13] при анализе условий равновесия цепи, вытягиваемой из кристаллита, было показано, что при слабом межмолекулярном взаимодействии внутри кристаллита цепь после вытягивания двух–трех звеньев как бы «отрывается» от кристаллической «матрицы» и ведет себя так, будто она независима и закреплена на противоположных границах кристаллитов, окружающих данную аморфную прослойку. Ее деформацию можно считать почти однородной и равной $x=(l-a_0)/(l+2d)$, где a_0 – длина нерастянутой аморфной области, d – длина кристаллита. Этому случаю соответствует модель 4, в которой принято $k=2$; $V_0^1=0,4D$; $x_{\max}^1=0,05$; $c_1=2,5$; $c_2=4$ (модель 4а) и $V_0^1=0,75D$; $x_{\max}^1=0,15$; $c_1=c_2=-1,333$ (модель 4б). Силу упругости распрямленной цепи считали прямо пропорциональной ее деформации x . Плотность распределения принимали заданной Г-распределением [10]

$$\rho(l) = \frac{\lambda^\beta}{\Gamma(\beta)} l^{\beta-1} \exp(-\lambda l), \quad \lambda > 0, \quad \beta > 1 \quad (3)$$

Прочность микрофибриллы рассчитывали в режиме постоянной скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ ($\dot{\varepsilon}=(a-a_0)/a_0$). Во всех случаях $\dot{\varepsilon}=5 \cdot 10^{-3}$. Прочность микрофибриллы определяли как максимум на кривой $\sigma(\varepsilon)$, считая, что в момент достижения этого максимума фибрилла потеряет устойчивость и произойдет разрыв одной из аморфных прослоек. На рис. 1 представлены зависимости прочности от разброса проходных цепей по длинам $\delta=\sqrt{D(l)}$ ($D(l)$ – дисперсия длины цепей). Прочность в моделях 2 и 3 заметно выше, чем в модели жестко закрепленных цепей. Из рис. 2 видно, что упрочнение связано сужением распределения по длинам проходных цепей. Бимодальное распределение в предразрывном состоянии для модели 2 отражает существование двух классов цепей (А и В) с разными потенциальными барьерами для вытягивания звеньев (с велико). В модели 3 эти барьеры отличаются значительно меньше (с мало). Кроме того,

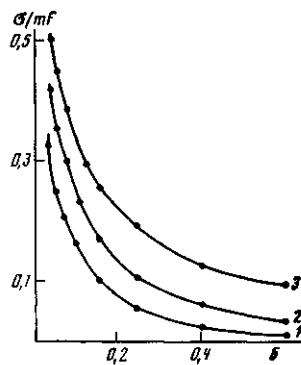


Рис. 1

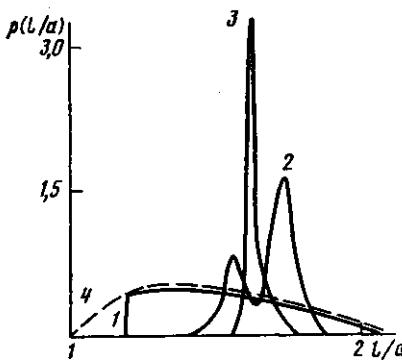


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость прочности микрофибриллы от разброса по длинам проходных цепей в аморфной прослойке для моделей 1–3 (1–3)

Рис. 2. Плотность распределения по длинам проходных цепей в аморфной области для предразрывного состояния в моделях 1–3 (1–3); 4 – исходная плотность распределения одинакова

в этой модели раньше и в больших количествах появляются разрывы цепей (а значит, и свободные концы), которые облегчают проскальзывание цепей. Вместе с тем поскольку в модели 3 V_0^4 велико, цепи класса А могут держать большую нагрузку, чем в модели 2. В результате прочность оказывается выше. Таким образом, в моделях с проскальзывающими цепями прочность тем выше, чем выше барьер V_0^4 (разумеется, он должен оставаться ниже, чем D) и чем слабее он растет (для В-цепей) с числом ранее вытянутых звеньев. Зависимости $\sigma(\delta)$, представленные на рис. 1, получены для случая, когда В-цепь вытягивает $k=5$ звеньев перед разрывом. Уменьшение величины k приближает кривые моделей 2 и 3 к кривой модели 1.

В модели жестко закрепленных цепей имеется единственный масштаб длины — длина аморфной прослойки a . При этом прочность микрофибриллы полностью определяется плотностью распределения $\rho(l/a)$. При заданной функции $\rho(l/a)$ прочность не зависит от a . В моделях с проскальзыванием цепей (модели 2 и 3) появляется дополнительный масштаб длины — размер вытягиваемого звена r_0 . При этом оказывается, что прочность микрофибриллы зависит от отношения r_0/a (рис. 3, кривая 1). При фиксированном значении r_0 (для данного полимера) и заданном распределении $\rho(l/a)$ этот график отражает зависимость прочности от длины аморфной прослойки a . Качественно можно сказать, что чем короче прослойка, тем сильнее релаксирует натянутая цепь после вытягивания звена из кристаллита и тем (при прочих равных условиях) выше прочность. В модели 4 прочность зависит также и от длины кристаллита d , которая определяет расстояние между точками закрепления цепи после того, как она «оторвалась» от кристаллической матрицы. Кривая 2 на рис. 3 иллюстрирует эту зависимость. Чем больше длина кристаллита, тем эффективно уже распределение цепей по длинам после прохождения пластической деформации и тем выше (при прочих равных условиях) прочность.

Таким образом, с точки зрения модели проскальзывающих цепей увеличение d и уменьшение a должно приводить к возрастанию прочности. Разумеется, что при экспериментальной проверке этой корреляции необходимо контролировать распределение по длинам проходных цепей в аморфной области. Во всех проведенных расчетах прочности микрофибриллы в соответствии с моделью [16] считали, что кристаллиты абсолютно устойчивы и на любом временном интервале процесса растяжения обеспечивают заданный потенциальный рельеф вытягивания звеньев. Однако вытягивание звеньев В-цепей приводит к образованию дефектов в кристаллитах. Их накопление может настолько увеличить энергию кристаллита, что произойдет его распад.

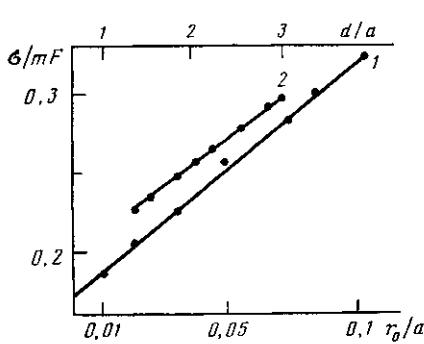


Рис. 3

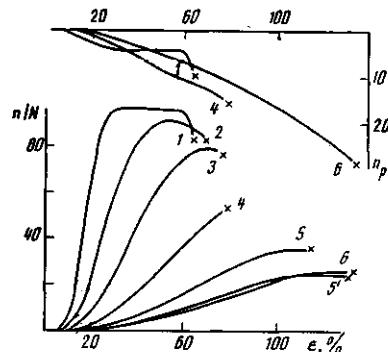


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость прочности микрофибриллы от размера аморфной области для модели 3 (1) и размера кристаллита d для модели 4б (2)

Рис. 4. Зависимость доли «дефектов» в кристаллатах n/N и доли разорванных цепей в аморфных областях n_p от деформации ε для разных распределений по длинам. Для модели 4а $\delta=0,083$ (1); 0,156 (2); 0,249 (3); 0,416 (4); 0,62 (5) и 0,83 (6), для модели 4б $\delta=0,62$ (5')

Проведем грубую оценку критической доли дефектов в модели 4 (помимо, наиболее адекватно отражающей свойства ПЭ [2, 12, 13]). Будем считать, что «отрыв» В-цепи от кристаллической матрицы приводит к образованию в кристаллите «аморфной трубки» площадью S , равной площади сечения одной цепи. При этом добавку к потенциалу Гиббса кристалла можно, очевидно, записать в виде (сечение трубки считали квадратом)

$$\Delta G = \Delta\mu Sd + 4S^{1/2}d\sigma_s, \quad (4)$$

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов кристаллической и аморфной фаз; d — длина кристаллита; σ_s — поверхностная энергия на границе «кристалл» — «трубка», примерно равная поверхностной энергии его боковых граней. Если принять, что «трубки» независимы, выражение для потенциала Гиббса, содержащего n таких «трубок», можно записать в виде

$$G = -NSd\Delta\mu + n\Delta G \quad (5)$$

(вкладом поверхностной энергии от внешних граней кристаллита пренебрегаем), где N — число цепей, пронизывающих кристаллит. Тогда из условия $G=0$ найдем критическую долю дефектов в кристаллите

$$\left(\frac{n}{N} \right)_c \approx 1 / \left(1 + 4 \frac{\sigma_s}{S^{1/2}\Delta\mu} \right) \quad (6)$$

Примем для расчета $\Delta\mu$ известное приближение [17]

$$\Delta\mu = H_{\text{пл}}\Delta T T / T_{\text{пл}}^2, \quad (7)$$

где $H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$ — энталпия и теплота плавления; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$.

Расчет критической доли дефектов $(n/N)_c$ с параметрами, характерными для ПЭ [17], дает при 290 К $(n/N)_c \approx 35\%$, при 350 К $(n/N)_c \approx 25\%$. По достижении этого критического уровня микрофибрилла потеряет устойчивость путем распада кристаллитов, а не разрыва аморфной прослойки. В этом случае собственно разрушение микрофибриллы не происходит, и дальнейшее растяжение может привести к рекристаллизации. Заметим, что в нагруженном высокоориентированном полимере при распаде кристаллитов макромолекулы вряд ли смогут полностью реализовать свой конформационный набор. Ориентированная структура должна сохраняться. Поэтому конформационный и ориентационный вклады в энтропию перехода должны быть меньше, чем при обычном плавлении. В результате уменьшится величина $\Delta\mu$ в формуле (6). Таким образом, полученнюю

оценку $(n/N)_c$, по-видимому, следует рассматривать как верхний предел критической дефектности кристаллитов.

Две альтернативные возможности — разрыв аморфных прослоек и распад кристаллитов — обсуждали в работах [2, 12], причем реализацию той или другой предполагали обусловленной величиной межмолекулярного взаимодействия в кристаллитах. Наши расчеты показывают, что выбор одной из этих альтернатив в значительной мере определяется также шириной исходного распределения проходных цепей по длинам в аморфной прослойке δ . Из рис. 4 видно, что при малых δ критический уровень дефектов в кристаллите достигается при низких деформациях и незначительном числе разрывов задолго до того, как (при условии устойчивости кристаллитов) произошло бы разрушение аморфной прослойки. Напротив, в случае широких распределений, больших δ , $(n/N)_c$ может вообще не достигаться вплоть до разрушения аморфной прослойки. Увеличение межмолекулярного взаимодействия в кристаллитах смещает границу смены механизмов потери устойчивости микрофибриллы в сторону меньших δ (рис. 4, кривая 5'). Интересно отметить, что в тех случаях, когда критический уровень дефектности достигается, это для всех δ происходит

в довольно узкой области напряжений $0,02 < \frac{\sigma_c}{mF} < 0,04$ (для модели 4а)

и $0,1 < \frac{\sigma}{mF} < 0,18$ (для модели 4б), где F — теоретическая прочность цепи,

m — число цепей на единицу площади кристаллита. Принимая $mF \approx 2,5 \cdot 10^4$ МПа [1], получим для модели 4а $\sigma_c \approx 10^3$ МПа. Именно при таком уровне напряжений в работах [14, 15] наблюдали резкое падение интенсивности кристаллического рефлекса 002 при испытании высокопрочного ПЭ. Возможно, что этот эффект связан с описанным выше механизмом достижения критического уровня дефектности и распада части кристаллитов (разумеется, с сохранением ориентированной текстуры) за счет вытягивания звеньев В-цепей из кристаллитов. Авторы работ [14, 15] также связывали наблюдавшееся уменьшение рефлекса с процессом вытягивания цепей из кристаллитов, но предлагали иной механизм эффекта.

В работе [18] высказано и экспериментально обосновано мнение о том, что при растяжении микрофибриллярная структура стремится релаксировать (насколько это ей позволяют условия опыта) к равновесному при данной температуре и деформации состоянию. В работах [19, 20] сделаны попытки рассчитать равновесную структуру микрофибриллы или ее некристаллических областей. Достижение в процессе деформации микрофибриллы критического уровня дефектности кристаллитов и их распад представляет собой тот конкретный механизм, посредством которого может происходить такая релаксация.

Предложенная модель распада кристаллитов в силовом поле и вывод о влиянии на этот процесс распределения по длинам проходных цепей, по-видимому, носят общий характер и должны быть справедливы также для процесса преобразования сферолитной структуры в фибриллярную в процессе вытягивания. В частности, можно утверждать, что чем меньше цепей, соединяющих ламели в сферолитах, и чем больше их разброс по длинам, тем больше доля разрывов и деформация к моменту, когда достигается критический уровень дефектности кристаллитов и их распад (рис. 4). Согласно работам [21–23], доля цепей, связывающих ламели в сферолитах, тем меньше, а распределение их по длинам тем шире, чем больше размеры ламелей.

Таким образом, при переходе через шейку полимера с исходной крупноламельярной структурой число разрывов должно быть больше, а следовательно, связанность и прочность образовавшейся фибриллярной структуры меньше, чем для полимера с мелкими ламелями. Корреляция прочности ориентированного полимера с размером ламелей и сферолитов в исходной структуре доказана в работах [21–23]. Рассмотренный нами механизм наряду с механизмами, проанализированными в работах [21–23], может быть использован для объяснения этой корреляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 560.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М., 1981. С. 406.
3. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Механика композит. материалов. 1985. № 2. С. 354.
4. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ганн Л. А., Будгров В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1637.
5. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Цобкалло Е. С., Чеголя А. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 558.
6. De Vries K. L., Lloyd B. A., Williams M. L. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. P. 4644.
7. Зайцев М. Г., Егоров Е. А., Жиженков В. В., Стремяков С. А., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 202.
8. Чевычелов А. Д. // Механика полимеров. 1967. № 1. С. 8.
9. Манелис Г. Б., Полианчик Е. В., Смирнов Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 125.
10. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2495.
11. Чевычелов А. Д. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 49.
12. Kaush H. H., Langbein D. // J. Polymer Sci. 1973. V. 11. P. 1201.
13. Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. // Механика полимеров. 1973. № 5. С. 771.
14. Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Исмонкулов К., Сидорович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 140.
15. Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Исмонкулов К., Сидорович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 978.
16. Зайцев М. Г., Стремяков С. А., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1391.
17. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 624.
18. Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Занегин В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1361.
19. Itoyama K. // J. Polymer Sci. 1981. V. 19. № 8. P. 1873.
20. Popli R., Roylance D. // Polymer Engng Sci. 1985. V. 25. № 13. P. 828.
21. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 240.
22. Peterlin A. // Polymer Engng Sci. 1978. V. 18. № 6. P. 488.
23. Capaccio G., Crompton T. A., Ward I. M. // Polymer Engng Sci. 1978. V. 18. № 6. P. 533.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
18.02.88

M. G. Zaitsev, S. A. Stremyakov

STRENGTH AND MECHANISMS OF THE LOSS OF STABILITY UNDER LOADING OF MICROFIBRIL OF ORIENTED POLYMER

Summary

Kinetic model of deformation and fracture of a microfibril of the oriented polymer taking into account the simultaneous and related processes of slipping and rupture of chains has been studied with computer. The dependence of the strength on the value of potential barriers of rupture and slipping, on the length distribution of communicating chains, dimensions of crystallites and amorphous regions is described. The mechanisms of the loss of stability of a microfibril under loading are discussed.